(19)	【祭行国】	日本国特許庁	JPS
(10		日本·巴拉群儿	JPI

- :12,【公報種別】公開特許公報 · A /
- (11)【公開番号】特開平9-230600
- (43)【公開日】平成9年(1997)9月5日
- (54) 【発明の名称】ハターン形成方法
- (51) 【国際特許分類第6版】
   603F
   7/075
   511

   7 033
   505
   7/039

   501
   7/40

H01L 21-027

【F:】 603F 7 075 511 7/0 38 505 7/039 501 7/40 H01L 21/30 502 R

### 【審査請求】未請求

【請求項の数】 9

【出願形態】〇L

【全頁数】7

- (21) 【出願番号】特願平8-40933
- (22) 【出願日】平成8年(1996)2月28日
- (71) 【出願人】

【識別番号】000005108

【氏名又は名称】株式会社日立製作所

【住所又は居所】東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

72:【発明者】

【氏名】森澤 拓

【住所又は居所】東京都国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

- (19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
- (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
- (11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Her. 9 230600
- (43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) September 5 day
- (54) [Title of Invention] PATTERN FORMATION METHOD
- (51) [International Patent Classification 6th Edition] G03F 7 (075 511 7/038 505 7:039 501 7/40 H01L 21/027

[FI] G03F 7/075 511 7.038 505 7/0 39 501 7/40 H01L 21/30 502 R

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 9

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 7

- (21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8 40 933
- (22) [Application Date] 1996 (1996) February 28 day
- (71) [Applicant]

[Applicant Code] 000005108

[Name] HITACHI LTD. (DB 69-054-1503)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kanda Surugadai 4-Chome 6

(72) [Inventor]

[Name] Morisawa Taku

[Address] Inside of Tokyo Kokubunji City Higashi Koigakubo 1-Chome No.280 area - Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) Central Research Laboratory LP 97230600A Machine Translation

【氐名】白石 洋

【住所又は居所】東京都国分寺市東恋ケ窪:11目280番地株式会社日立製作所中央研究所内

72: 【発明者】

【氏名】古澤 健志

【住所又は居所】東京都国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57)【要約】

【解決手段】被加工材を主表面に有する基体上に形成したシラザン結合(図1、103)を含むレジスト膜に、選択的に光を照射して露光部を直接光酸化し、これを現像して露光部または未露光部を選択的に除去してレジストバターンを形成し、これをマスクとして、下地被加工材をエッチングする。

【効果】高い解像性能と、大きなドライエッチ耐性、優れた 寸法制御性を有し、かつ工程数の少ない低コストでスループ ットの高いパターン形成が可能となり、半導体装置製造に有 用である。 [Name] Shiraishi - ocean

[Address] Inside of Tokyo Kokubunji City Higashi Koigakubo 1-Chome No.280 area - Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Furusawa Kenji

[Address] Inside of Tokyo Kokubunji City Higashi Koigakubo 1-Chome No.280 area - Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) Central Research Laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Means of Solution] Irradiating selectively light to resist film which includes silazaneconnection (Figure 1 and 103) which was formed on group body which possesses thematerial being fabricated in main surface, photooxidation doing exposed part directly, developing this and selectively removing exposed part or unexposed part it forms resist pattern, the etching it does substrate material being fabricated with this as mask.

[Effect(s)] High resolution and big dry etching resistance, it possesses dimensional control which issuperior, pattern formation where throughput is high with low cost where at the same time number of steps is little becomes possible, it is useful in the

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】シラザン結合を含むボリマー又はオリゴマーを主たる成分として構成する感光性材料からなる薄膜を基体上に形成する第1の工程、上記感光性膜に遺紫外光を選択的に露光し、該露光された部分のシラザン結合を切断することにより光酸化する第2の工程。上記感光性膜を現像して上記露光部、又は上記露光部以外の膜を選択的に除去しバターン形成方法。

【請求項2】半導体光リソグラフィを用いてハマーンを形成する工程において、シラザン結合を含むボーマー又はオリゴマーを主たる成分として構成する認光性材料が、なる薄膜を基体上に回転塗布により形成する第1の工程。上記感光性膜に波長220mm以下の光を選択的に露光し、該露光された部分のシラザン結合を切断することにより光酸化する第2の工程、上記感光性膜をウェット現像して上記露光部、又は上記露光部以外の膜を選択的に除去しバターンを形成する第3の工程とを含むことを特徴とするバターン形成方法。

# [Claim(s)]

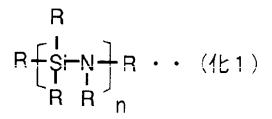
[Claim 1] First step which forms thin film which consists of pho tosensitive material whichforms polymer or oligomer which includes silazane connection as main component on the substrate, second step which selectively exposes far ultraviolet light to above-mentioned photosensitive membrane, said by cutting off silazane connection of portion which is exposed photooxidation it does. Developing above-mentioned photosensitive membrane, pattern formation method which designates that the step of 3rd which above-mentioned exposed part, selectively removes membrane other than or above-mentioned exposed part and forms pattern is included as feature.

[Claim 2] Thin film which consists of photosensitive material which forms polymer or oligomer whichincludes silazane connection in step which forms pattern makinguse of semiconductor photolithography, as main component on substrate first step which isformed with spin coating a second step which selectively exposes light of wavelength 220 nm or less to the above-mentioned photosensitive film, said by cutting off silazane connection of portion which is exposed photoscidation it does, wer developing above-mentioned photosensitive film, pattern formation method

【請求項3】上記第2の工程において、A・Fエキンマレーザー先を用いて露光する事を特徴とする請求項3記載のハターン形成方法。

【請求項4】前記感光性材料の主成分だるポリマー又はオリゴマーが、化1の一般式で表される化合物、またはこれらの混合物である事を特徴とする請求項2記載のバターン形成方法。

【化1】



# nは自然数

図中のRは水素基、又は水酸基、又は無機物塩基の何れかを表す。

【請求項5】前記第3の工程の後、S + O : 化する工程を含むことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項6】前記基体が被加工材を主表面に有し、前記パターンをマスクとして上記被加工材をエッチングする第4の工程を含むことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法

【請求項7】前記エッチング後、前記マスクバターンを除去 しないことを特徴とする請求項6記載のバケーン形成方法。

【請求項8】半導体装置製造方法で前記装置の主表面にハターンを形成する方法において、シラザン結合を含むポッマ 又はオリゴマーを主たる成分として構成する感光性材料からなる薄膜を上記装置表面に形成する第1の工程。上記感光性 膜に波長220mm以下の光を用いて選択的に露光し、露光された部分のンラザン結合を切断して上記露光部を光酸化する第2の工程。上記感光性膜を現像して上記露光部、又は上記露光部以外の膜を選択的に除去しハターンを形成する第3 mentioned exposed part , selectively removes film other than orabove-mentioned exposed part and forms pattern is included as feature.

[Claim 3] Pattern formation method, which is stated in Claim 3, which designates that itexposes in above-mentioned second step, making use of ArF excimer faser light asfeature.

[Claim 4] Main component barrel polymer or oligonicr of afore mentioned photosensitive material, pattern formation method which isstated in Claim 2 which designates that it is a compound or these blendwhich is displayed with General Formula of Chemical Formula 1 as feature.

[Chemical Formula 1]

R of in the diagram hydrogen group, or hydroxy group, displays the or inorganic substance base which.

[Claim 5] After step of aforementioned 3rd, to SiO2 pattern for mation method which is stated in Claim 1 which designates that step which isconverted is included as feature.

{Claim 6} Pattern formation method which is stated in Claim 1 which designates that stepof 4th where aforementioned substrate has material being fabricated in themain surface, with aforementioned pattern as mask etching does the abovementioned material being fabricated is included as feature.

[Claim 7] Description above after etching, pattern formation method which is stated in the Claim 6 which designates that aforementioned mask pattern is not removed as feature.

[Claim 8] Regarding to method which with semiconductor device manufacturing method forms pattern in themain surface of aforementioned equipment, first step which forms thin filmwhich consists of photosensitive material which forms polymer or oligomer which includes silazaneconnection as main component in above-mentioned equipment surface. Cutting off silazane connection of portion which selectively itexposes to above-mentioned photosensitive film making use

ことを特徴とする半導体装置製造方法。

【請求項9】前記第4の工程の後、前記マスクバターンを除 去しない事を特徴とする請求項8記載の半導体装置製造方法

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的リソグラフィー 装置を用いたパターン形成方法及び上記技術を用いた半導体 装置製造方法に関するもので、特にMOS半導体装置製造方 法に適する。

#### [0002]

【逆来の技術】半導体装置製造では回路の高集積化とスルーフットを両立するパターンの形成技術として、短波長化光源による光リソグラフィー技術が用いられている。現在、欠世代短波長光源としてArFエキシマレーザー(波長193mm)の研究が進められている。

【0003】様々な従来レジストバターン形成方法については、例えば「レジスト材料・プロセス技術」技術情報協会刊の第1章1~5節等に論じられている。

【0004】また、配線、容量等のバターンを加工する際、試破加工基体での1上に酸化シリコン膜302を形成し、単層有機レジスト法によってバターン形成303円図3aにして、下地酸化シリコン膜に該バターンを転写した後、該転写バターン302をエッチングマスクとして上記配線等3010加工を行うパードマスク法(図3b)が知られている。上記パードマスク法や多層法の工程を簡略化するために、露光により被加工基体301上に直接SiOxバターン302を形成(図3c)して下地の加工301を行うパードマスク直接形成法(図3d)が検討されている。

done. Developing above-mentioned photosensitive film, step of 3rd which theabove-mentioned exposed part, selectively removes film other than the or above-mentioned exposed part and forms pattern. After description above developing, with aforementioned pattern asthe mask, semiconductor device manufacturing method, which designates that step of 4thwhich aforementioned semiconductor device device material etching is done is included asfeature.

[Claim 9] After step of aforementioned 4th, semiconductor device manufacturing method, which is stated in Claim 8 which designates that aforementioned mask pattern is notremoved as feature.

# [Description of the Invention]

# [1000]

[Technological Field of Invention] This invention being somet hing regarding pattern formation method which uses optical lithography equipment and the semiconductor device manufacturing method which uses above-mentioned technology, is suited for the especially MOS semiconductor device manufacturing method.

# [0002]

[Prior Art] Photolithography technology due to trend to short wavelengths light source with semiconductor device manufacturing both achievements is done trend to high integrationand throughput of circuit as forming technology of pattern which, is used. Research of ArF exciner laser (wavelength 193 nm) is advanced presently, as next generation short wavelength light source.

[0003] Various until recently concerning resist pattern formation method, it is discussed to the Chap. 1-1 to 5 paragraph etc of for example "resist material \* process technology" technology information society publication.

[0004] In addition, when processing metallization and capacity or other pattern, silicon oxide film 302 isformed on said suffering processing substrate 301, pattern formation 303(Figure 3a) doing by the monolayer organic resist method, after copying said pattern to substrate silicon oxide film, hard mask method (Figure 3b) which processes 301 such as abovementioned metallization with said transfer pattern 302 as etching mask isinformed. Above-mentioned hard mask method and in order to simplify step of multilayermethod, directly forming (Figure 3 c) SiOx pattern 302 hard mask which does the processing 301 of substrate forming method (Figure 3 d) is

【0005】上記パードマスク直接形成法に用いる材料プロセスとして、シロキサン結合を持つ材料を光酸化によりパターン形成してそれをマスクに下地の加工を行うパターン形成方法:特願平7-127769、又はボリシロキサンに酸発生剤(特開平6-267+37)等を用いるパターン形成方法等が知られている。

【0006】また、印刷用感光性平板として、紫外線露光により光酸発生剤より生成した酸を用いてシラザン結合を開裂することによりポジ型に働・感光性材料も提案されている(特開昭61-16687);

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】上記シラザン結合を用いた 酸発生剤を含むポジ型感光性材料は、220ヵm以下でシラ ザン結合自体が強い吸収を持つためホジ型として機能しない

【3008】上記AFF用化学増幅型有機レジストは、配線等の金属材料の加工にはエッチング耐性が十分でない等の問題がある。

【0009】上記ハードマスク直接形成法に用いる材料プロセスは、有機物を含むことや化学増幅型のためプロセス裕度に乏しいことといった問題がある。

【0010】本発明の目的は、以上の問題を解決して、極めて大きなドライエッチ耐性を有するパターン形成方法を提供することにある。

#### [0011]

【課題を解決するための手段】上記目的は、下地基体上にシーザン結合を含むホリマー又はオリゴマーを主成分とする感光性材料からなる薄膜を形成した後、その膜を波長220m以下の表現を用いて選択的に露光して露光部を光酸化し、その後現像して露光部又は未露光部の膜を選択的に除去してターンを形成する事により達成される。本方法は、波長220mm以下の短波長光源を用いて露光することにより、直接シラザン結合を開製して光酸化反応を高効率に起こすこと接致としている。そのため、上記パターン形成法は、前記感光平板用シラザン含有レジストと用途が違う上に、安定性フロセス裕度等に優れており、構成も作用も違う別発明であることは明らかである

[0005] Pattern formation doing material which has siloxane boind as material process which the above-mentioned hard mask directly is used for forming method, by photooxidation, that pattern formation method (Japan Patent Application Hei ? - 127769) pattern formation method etc which uses: or acid generator (Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 267937) etc which processes substrate in mask for polysiloxane is informed.

[0006] In addition, as photosensitive flat plate for printing, with ultraviolet light exposure making use offhe acid which is formed from photo acid generator also photosensitive material which works in the positive type by cision doing silazane connection is proposed, (Japan Unexamined Patent Publication Showa 61 - 16687).

### [0007]

[Problems to be Solved by the Invention] Positive type photose nsitive material which includes acid generator which uses above-mentioned silazaneconnection because it has absorption where silazane connectionitself is strong with 220 nm or less does not function as positive type.

[0008] Chemically amplifying type organic resist for above-mentioned ArF is a or other problem where etching resistance is not fully in processing wiring or other metallic material.

[0009] Material process which above-mentioned hard mask directly is used for theforming method because of thing and chemically amplifying type which include organic substance is approblem such as thing which is lacking in process leeway.

[0010] Object of this invention, solving problem above, is to of fer pattern formation methodwhich possesses quite big dry etching resistance.

#### [0011]

[Means to Solve the Problems] After forming thin film which consists of photosensitive material which designates the polymer or oligomer which includes siluzane connection on substrate substrate as main component, the selectively exposing film making use of light source of wavelength 220 nm or less, the exposed part photooxidation it does above-mentioned object, afterthat develops and selectively removes film of exposed part or the unexposed part and it is achieved by forming pattern. This method connecting directly silazane by exposing making use of short wavelength light source of wavelength 220 nm or less, cleavage has designated that it causes photooxidation reaction in high efficiency as feature.

【0012】上記シラザン結合を持つ感光性材料として、化 1の一般式で表される化合物、またはこれらの混合物を用いることができる。

[0013]

【化1】

# nは自然数

【0014】化1の図中のRは水素基、又は水酸基、又は無 機物塩基の何れかを表す。

【0015】本発明の反応機構をポリヒドロシラザン102 の場合について、図1を用いて説明する。

【0016】基体上に回転塗布法等により形成した上記膜にエキシマレーザー光101を照射すると、露光エネルギーは主にシラザン結合103に吸収されて(図1a)露光部中感光分子の化学結合が活性化される。上記切断により活性化された結合は酸素分子104、又は水105等と反応してSiO×化する(図1b)。そのため上記露光においては、酸素分子と水分子の存在が反応に重要である。

【0017】上記光酸化反応は化学増幅反応ではないので寸法制御に優れ、かつ環境耐性をもつ化学反応である。このため、従来化学増幅型レジストにおける(1)空気中アミン等の微量のコンタミネーションにより露光後表面難溶化層が生じる。(2)レジスト感度が空気中放置時間に依存する。(3)露光後の熱処理(PEB)による触媒反応を用いるため、PEBの条件のわずかな変動により慈度や寸法が大き、ばそついてしまう。(4)露光部に発生した酸触媒がレジスト

panel and in addition to thefact that application is different, is superior in stability and the process leeway etc. it is clear to be a difference invention where constitutionand action are different

[0012] Compound or these blend which is displayed with General Formula of the Chemical Formula 1 as photosensitive material which has above-mentioned silazane connection, can be used.

[0013]

[Chemical Formula 1]

[0014] R of in the diagram of Chemical Formula 1 hydrogen group, or hydroxy group, displays or inorganic substance base which.

[0015] Reaction mechanism of this invention is explained concerning, making use of the Figure 1 in case of poly hydro silazane 102.

[0016] When excimer laser light 101 is irradiated to above-mentioned film which wasformed with spin coating method etc on substrate, as for exposure energy beingabsorbed mainly in silazane connection 103, chemical bond of theexposure to light molecule in (Figure 1a) exposed part is activated, oxygen molecule 104, reacting with or water 105 etc. toSiOx it converts connection which is activated by above-mentioned cutting (Figure 1b). Because of that existence of oxygen molecule and water molecule is important inreaction at time of above-mentioned exposing.

[0017] Because above-mentioned photooxidation reaction is not chemically amplifying reaction, it is achemical reaction which is superior in dimensional control, at same time has environment resistance. Because of this, after exposing surface layer made poorly soluble occurs due to contamination of the amine or other trace amount in (1) air until recently in chemically amplifying resist. (2) resist sensitivity depends on holding time in air. In order to use catalytic reaction due to

【0018】この反応は以下の実験結果からも裏付けらる

【0019】第二に、上記ボリヒドロンラザンのArFエキシマレーザー露光前後のフーリエ赤外吸収スペクトル変化を調べたところ。ArF露光後にシラザン結合による吸収が減少し、シロキサン結合による吸収が増大する。このことは上記ArF(フォトンエネルギーが約6 4eV)露光により、上記ボリヒドロシラザン中のシラザン結合(結合エネルギーが4 4eV)やシリコンと水素(結合エネルギーが3 24eV)の結合を切断し、シロキサン結合(エネルギーが3 3eV)生成する光酸化反応をテしている。

【0026】第2に、上記ボリヒドロシラザンは波長220 nm以上の光に対しては透明であるが、波長220 nm以下光に対しては吸収が強くなりArFエキシマレーザーの波長(193 nm では殆ど光を透過しない(吸収率=20 $\times \mu$ m)。そして ArF露光により強(ブリーチング(吸収率=0.3 $\times \mu$ m)することは、効率よく $S \times O_2$ (193 nmで透過率90%以上)化することを示している。

【0021】上記短波長露光により310+化した該露光部はアルカリ溶液、又はアルコール等の現像液にたいして溶解速度の選択比を得ることができ、ネガ型パターンを得ることができる。なお現像コントラストを向上させるため現像液、現像液濃度等を最適化する事が好ましい。

【0022】以上の説明では、ボリヒドロシラザンの場合について述べたが、本発明の趣旨を変えない範囲のシラザン含有感光材料をすべて用いることができる。

【00m3】また、上記感光材と上記基体との密着性を強化するため、下地基体に表面処理を行うことや上記感光材に密着性を向上させる材料を添加することが好ましい。さらに、上記感光性材料に連紫外光照射によってラジカルを発生させる化合物を導入、混合することは感度の向上に極めて有効である。

【0024】 5部の ついいな かけ 高熱症でら の(4)

condition of PEB, acid catalyst which occurs in (4) exposed part scattering does in resist and the or other problem where sun(1.193 in) step controlability is bad can be evaded.

[0018] As for this reaction even from experimental result below support and other &.

[0019] In 1st, when Fourier infrared absorption spectrum change approximately of ArF excimer laser exposure of theabove-mentioned poly hydro silazane was inspected, after ArF exposing theabsorption with silazane connection decreases, absorption with the siloxane bond increases. this silazane connection in above-mentioned poly hydro silazane ( bond energy 4.4 eV ) and cutsoff connection of silicon and hydrogen ( bond energy 3.24 eV ) with above-mentionedArF ( phczenergy approximately 6.4 eV ) exposure, siloxane bond ( energy 8.3 eV ) has shown photooxidation reaction which isformed.

[0020] In 2nd, above-mentioned poly hydro silazane is transpar ent vis-a-vis thelight of wavelength 220 nm or greater, but absorption becomes strong vis-a-vis wavelength 220 nm or lesslight and with wavelength (193 nm) of ArF excimer laser almost does not transmit light (absorbance =20/m). To be strong bleaching (absorbance =0.3/m) doing has shown fact that to SiO2 (With 193 nm transmittance 90% or higher )it converts efficiently and, with ArF exposure.

[0021] To SiOx said exposed part which is converted be able to acquire selectivity of dissolution rate very in alkali solution, or alcohol or other developer with above-mentioned short wavelength exposure, negative type pattern can be acquired. Furthermore, in order development contrast to improve, optimization the developer, and developer concentration etc. it is desirable to do.

[0022] In explanation above, you expressed concerning in case of poly hydro silazane, but silazane content photosensitive material of range which does not change thegist of this invention can be used entirely.

[0023] In addition, in order to strengthen conformity of above-mentioned photosensitive material and above-mentioned substrate, conformity it is desirable especially and above-mentioned photosensitive material which do surface treatment in the substrate substrate to add material which improves. Furthermore, in above-mentioned photosensitive material to introduce and quite it is effective to improvement of sensitivity to mix compound which generates radical due to far ultraviolet light fighting.

(0024) Above-mentioned SiOx pattern, because to SiO2 it has c

SiO×ハターンをマスクとして下地ボリシリコン等をドライエッチング加工すると、有機物によって構成された従来のレジストをマスクとする場合より1桁以上高い選択比が得られる。また。露光により半分程度しか酸化しない上記シラン系材料を用いて直接形成したハードマスクと出してもエッチング耐性が高い

【0025】上記露光時ブリーチングの効果により、下地基体からの反射と膜内多重干渉による寸法変動の影響を抑えられる。また、少なくとも1 4 μ m の膜厚の良好な形状のレジストパターンを形成可能である。

【0006】上記感光性材料に、金属錯体、又は有機金属、 又は金属酸化物等を添加するとドライエッチング耐性が向上 する。上記の性質はアルミ系、タンプステン系等の金属膜の ドライエッチングマスクに適用する際、大きな利点となる。

【0027】また、本材料は過去の2層レジスト法における上層レジストとして用いることが可能なことはいうまでもない。また、ウェットエッチングのマスクに用いることも可能である。

【0028】上記現像後、基体を100度以上に加熱する、 又は酸素アッシングや酸素リアクティブイオンエッチング等 により酸素フラズマにさらす、又は波長300nm以下の光 を照射する等によって、上記パターンのSiO2化を促進し てドライエッチング耐性、吸湿性等の膜の性質を改善することができる。

【0029】一方、窒素雰囲気中や還元雰囲気中で加熱することにより、レプストパターンをシリコンナイトライド化する事も可能であり、ドライエッチング耐性、吸湿性等の膜の性質を改善することができる。

【0030】上記8(0)レジストバターンは下地エッチング加工後、機械的な研磨、又は希フィ酸や強アルカリ等ウェット工程、又はアン素ガス系等を用いたドライエッチング等により除去することができる。

【000つ】前部と、ドマスク法、多層レジスト法等を含めた従来の有機レジストを用いるパターン形成工程は、上記パターン形成方法に代替可能である。これにより工程数の少ない寸法制御に優れたパターン形成が可能である。

けんとうのぎ とわかったい 外間のける住むののものをはる

Because of that, when substrate polysilicon etc dry etching is done with the above-mentioned SiOx pattern as mask, when conventional resist which is formed bythe organic substance is designated as mask compared to, one order or more high selectivity is acquired. In addition, comparing with hard mask which was formed directly with exposure only half extent making use of above-mentioned silane material which the oxidation is not done etching resistance is high.

[0025] At time of above-mentioned exposure with effect of ble aching reflection from substrate substrate and influence of dimensional variation with multipleinterference inside film are held down. In addition, resist pattern of satisfactory shape of film thickness of the 1.4 mit is a formable at least.

[0026] When in above-mentioned photosensitive material, metal complex, or organometal, the or metal oxide etc are added, dry etching resistance improves. Above-mentioned property when applying to dry etching mask of aluminum-based and the tungsten or other metal film, becomes big benefit.

[0027] In addition, as for this material as for being possible to use as the top layer resist in two-layer resist method of past it is not necessary to say. In addition, also it is possible to use for mask of wet etching.

[0028] After description above developing, substrate is heated above the 10 0 degrees, it exposes to oxygen plasma with or oxygen ashing and theoxygen reactive ion etching etc, promoting SiO2 conversion of above-mentioned patternlight of or wavelength 300 nm or less is irradiated with such as, you canimprove property of dry etching resistance and moisture absorption or other film.

[0029] On one hand, to silicon nitride also it is possible by heating in nitrogen atmosphere and in reducing atmosphere, to convert resist pattern, property of dry etching resistance and the moisture absorption or other film can be improved.

[0030] As for above-mentioned SiOx resist pattern after substrate etching, wet step such as mechanical polishing, or dilute hydrofluoric acid and strong alkali. It can remove with dry etching etc which uses or fluorine gas system etc.

[0031] Pattern formation step which uses conventional organic resist which includes aforementioned hard mask method and multilayer resist method etc is substitution possible in above-mentionedpattern formation method. Because of this pattern formation which is superior in dimensional control where thenumber of steps is little is possible.

THE SOLM ASSET OF FREE PORCH OF A GARAGE STATE OF A GARAGE

LSI、の製造に適用することができる。MOS半導体の場合、LOCOSフィールド酸化のマスクに用いるシリコンナイトライト膜の直接ハターン形成や、アモルファスシリコン又はメタル等のゲート材料のハターン形成、タンプステンや銅等の配線材料のハターン形成、スルーホールの形成等なで銀で上記ハマーン形成方法を利用することができるこの際ArFエキンマレーザーステッハーを用いて露光することが望ましい。工程が簡単なためスルーフットと歩留まりがよい利点がある。また、寸法制御性がよいため、ゲートの関値電圧をはらつきを抑えた性能の良いLSIを製造できる

【0033】上記パターンは下地加工後、除去しても良いが、除去せずに半導体装置中に残残せば製造工程は一層簡便になる。この場合その誘電率がCVDシリコン酸化膜等に比べて小さい、また上記パターン中に有機分を含まないため信頼性が高い等の利点がある。また、デバイスの構造上等の理由により、通常のCVD膜や有機ポリイミド膜と組み合わせて使用することも可能である。

#### [0034]

# 【発明の実施の形態】

(実施例))基板上にポリヒドロシラザンのキシレン15重量パーセント溶液を2000 rpm60秒の条件で回転塗布し、その後80℃で3分熱処理して、膜厚300 nmレジスト膜を形成した。ポリヒドロシラザンはスピンコートにより膜厚30~1000 nmの均一な薄膜が用意に形成可能である。また、アルコール系の容媒も使用可能なため安全性に優れる。

【0035】上記基板に、ArFエキシマレーザー露光装置(NA=0.55)を用いて寸法0.13μmから1μmの各種パターンを露光した。次にテトラメチルアンモニウムハイパコオキサイド5%水溶液で30利現像した後水洗して、180060秒熱処理した。ハターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量40m3/cm/に対して、最小寸法0-3μm5/12 ンが形成されたことを確認した。また、周期型位相シフェマスクを用いた場合には、寸法80nmのハターンを形成できた。

【0036】また、表面上に段差を有する基体上でパターン 形成を行うことも可能であるが、その際プラズマOVDによ 平薄膜軟付すフェットファーフェー・セイスト、デカナート above-mentioned pattern formation method. In case of MOS semiconductor, directly pattern formation and amorphous silicon or metal or other gate material of the silicon nitride film which is used for mask of LOCOS field oxidation pattern formation, the above-mentioned pattern formation method can be utilized with various step such as pattern formation of tungsten and copper or other metallization material and formation of through hole. In this case, it is desirable to expose making use of ArF excimer laser stepper, step because of simple there is a benefit where throughput andthe yield are good. In addition, because dimensional control is good, threshold voltage of gate the LSI where performance which held down scatter is good can be produced.

[0033] After substrate fabrication, it is good removing above-mentioned pattern, butwithout removing if remainder it leaves in semiconductor device, production stepmore becomes simple. In this case because dielectric constant is small in comparison with CVD silicon oxide filmete in addition does not include organic fraction in above mentionedpattern there is a or other benefit where reliability is high. In addition, also it is possible to use with structural or other reason of the device, combining with conventional CVD membrane and organic polyimide film.

# [0034]

### < Embodiment of Invention >

(Working Example 1) On substrate spin coating it did xylene 15 weight percent solution of poly hydro silazane with condition of the 2000 rpm 60 second. after that 3 min thermal processing did with 80 °C, formedthe film thickness 300 nm resist film. As for poly hydro silazane uniform thin film of film thickness 30 to 1000 nm is formable in the preparation with spin coating. In addition, solvent of alcohol because of useable it issuperior in safety.

[0035] Various pattern of dimension 0.1.3 m to 1 m were exposed to above-mentioned substrate, making use of ArF excimer laser exposure equipment (NA=0.55). Next 30 second after developing, with tetramethyl ammonium hydroxide 5 % aqueous solution water wash doing, the 180 °C 60 second thermal processing it did. Result of observing pattern exposure section, with scanning electron microscope verified that pattern of minimum dimension 0.1.3 m was formed vis-a-vis laser illumination quantitative 40 mJ/cm2. In addition, when cycle type phase shifting mask is used, pattern of dimension 80 mmcould be formed.

[0036] In addition, also it is possible to do pattern formation on group bodywhich possesses step on surface, but at that

【0037】本実施例では、ポリヒドロシラザンをレジストに用いたが、シラザン結合を持つ物質で露光により光酸化する材料なら本実施例に示したものに限らない

【0038】本実施例により、実用的な感度でArF露光を用いて、高いドライエッチ耐性を持つ微細パターンを形成することができた。

【0039】(実施例2)ポリメチルシルセスキオキサンと、ポリヒドロシラザンの4:1の混合物は、ArFエキシマレーザーに対し0 5 $\mu$ mの膜厚で70パーセントの透過率を持つ。上記混合物のエチルセルソルブ10重量パーセント溶液を2000rpm60秒の条件で回転塗布し、その後80℃で3分熱処理して、膜厚300nmのレジスト膜を形成した。上記基体に、ArFエキシマレーザー露光装置( $\eta$ A=0.55)を用いて寸法0  $2\mu$ mから1 $\mu$ mの各種パターンを露光した。次にテトラメギルアンモニウムパイドロオキサイド5%水溶液で30秒現像した後か洗して、160℃40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果。レーザー照射量60mJ $\mu$ cm²に対して、寸法0.2 $\mu$ mのパターンが形成されたことを確認した。

【0040】本実施例により、ドライエッチング耐性の高い 微細レンストバターンの形成できた。

【0041】(実施例3)シリコン基体上にポリヒドロシラザンとトリクロロフェノール(ラジカル発生剤)を重量比10:1混合溶液を4000rpm60秒の条件で回転塗布し、その後80℃で3分熱処理して、膜厚300mm感光膜を形成した。上記基体に、ArFエキシマレーザー露光装置(NA=0.55)を用いて0.13μmから1μmの寸法のバターンを露光した。その後テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド5%水溶液で30秒現像した後、水洗して100℃40秒熱処理した。パターン露光部を一天査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量5mレバュmでに対して、寸法0・13μmのバターンが形成されたことを確認した。寸法0・13μmのバターンが形成されたことを確認した。寸法0・13μmのバターンが形成されたことを確認した。

【0042】本実施例では高感度化のためラジカル発生剤としてトリクロロフェノールを用いたが、露光によってラジカルを発生させるものであれば本実施例にとらわれない。例えば、塩素系化合物や、臭素系化合物、沃素系化合物等が考えられるが、使用する化合物の吸収係数によってシラザン含有

[0037] With this working example, poly hydro silazane was used for resist, but if with exposure with substance which has silazane connection material which photooxidation is done it does not limit to those which are shown in this working example.

[0038] With this working example, making use of ArF exposure, it was possible with the practical sensitivity to form fine pattern which has high dry etching resistance.

[0039] (Working Example 2) Blend of 4: 1 of poly methyl sils esquioxane and poly hydro silazane has transmittance of the 70 percent with film thickness of 0.5 m vis-a-vis ArF excimer laser, spin coating it did ethyl cellosolve 10 weight percent solution of above-mentioned blend with condition of 2000 rpm 60 second, after that 3 min thermal processing did with 80°C. formed resist film of film thickness 300 nm. Various pattern of dimension 0.2 m to 1 m were exposed to abovementioned substrate, making use of ArF excimer laser exposure equipment (NA=0.55). Next 30 second after developing, with tetramethyl ammonium hydroxide 5 % aqueous solution water wash doing, the 160 °C 40 second thermal processing it did. Result of observing pattern exposure section, with scanning electron microscope verified that pattern of dimension 0.2 m was formed vis-a-vis laser illumination quantitative 60 mJ.cm2.

[0040] With this working example, fine resist pattern where dry etching resistance is high it could form.

[0041] (Working Example 3) On silicon group body poly hydro-silazane and trichloro phenol (radical generator) spin coating it did weight ratio 10:1 mixed solutionwith condition of 4000 rpm 60 second, after that 3 min thermal processing did withthe 80 °C, formed film thickness 300 nm photosensitive film pattern of dimension of 0.1.3 m to 1 m was exposed to above-mentionedsubstrate, making use of ArF excimer laser exposure equipment (NA=0.55). after that 30 second after developing with tetramethyl ammonium hydroxide 5 % aqueous solution, the water wash doing 100 °C 40 second thermal processing it did. Result of observing pattern exposure section, with scanning electron microscope verifiedthat pattern of dimension 0.1.3 m was formed vis-a-vis laser illumination quantitative 5 mJ 'cm2.

[0042] With this working example because of increasing sensitivity trichloro phenol was used as radical generator, but if it is something which generates radical due to exposure, it is not restricted by this working example. You can think for example chlorine compound and bronnine compound and todine

【CO43】本実施例により、ArF露光により高感度にレジストハヌーンを形成できた。

【①044】 実施例4)シリコン基体上にポリヒトロシラザンとチョンアルコキシド4 1の10重量パーセント溶液を3000~cm60秒の条件で回転塗布し、その後80℃で3分熱処理して、膜厚200nmレジスト膜を形成した。上記基体に、ArFエキシマレーザー露光装置(NA=0 5)を用いて0.13μmから1μmの寸法のパターンを露光した。テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド5%水溶液で30秒現像した後水洗して、100℃40秒熱処理した。ハターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量40mJ/cm²に対して、寸法0.13μmのハターンが形成されたことを確認した。

【0045】上記パターンを用いて、タングステン膜をフッ素系ガスを用いてドライエッチングしたところ、CVD法によって形成したシリコン酸化膜ハードマスクとして用いた場合に比べて上記下地タングステン膜に対してエッチング選択比が2倍向上した。本実施例では、ポリヒドロシラザンにチョンアルコキシドを混合した材料を用いたが、シラザン結合を持つ物質で露光により光酸化する材料と、ドライエッチンプ耐性を向上させる金属含有物との混合物なら本実施例にとらわれず使用することができる。

【① 0 4 6 】 (実施例 5) 次に図 2 を用いて本発明を用いた M 3 S 4 導体の装置の製造方法について説明する。

# 【0047】(1) LOCOS形成

ンサコン基体201を熱酸化202した後、実施例でに示した方法を用いてLOCOSマスクレジストパターン203を 形成した「図2a)。次にこれをマスクとしてフィールド酸化を行ってLOCOS204形成を行った。その後アクティ ジョ域のレジストパターン膜、酸化シリコン膜を除去した 図2t)。

# 【〕0.4.6】 2 ゲート形成

次に下ライ酸化によってゲート酸化205を行った後、酸化ミリコン限上にCVDにより膜厚0.2μmのリンをドープしたアモルファスシリコン膜206を形成し、この基体上に実施例:に示した方法を用いてゲート加工用レジストパターン207を形成した(図23)。上記パターンをマスケとして、塩素(+酸素)をエッチングガスとしてECRル波プラズでエッチングなおこないで無ホリシリコンゲート2005 for

[0043] Resist pattern could be formed in high sensitivity with this working example, with ArFexposure.

[0044] (Working Example 4) On silicon group body spin coating it did 10 weight percent solution of poly hydro silazane and thetitanium alkoxide 4:1 with condition of 3000 rpm 60 second, after that 3 min thermal processing didwith 80 °C, formed film thickness 200 nm resist film, pattern of dimension of 0.1.3 m to 1 m was exposed to above-mentionedsubstrate, making use of ArF excimer laser exposure equipment (NA=0.55). 30 second after developing, with tetramethyl ammonium hydroxide 5% aqueous solution water wash doing, 100 °C 40 second thermal processing tdid. Result of observing pattern exposure section, with scanning electron microscope verifiedthat pattern of dimension 0.1.3 m was formed vis-a-vis laser illumination quantitative 40 mJ/cm².

[0045] Making use of above-mentioned pattern, tungsten film making use of thefluorine type gas when dry etching it does, as silicon oxide film hard mask which was formed with the CVD method in comparison with when it uses selected etching ratio 2-fold improvedvis-a-vis above-mentioned substrate tungsten film. But with this working example, material which mixes titanium alkoxide to poly hydro silazane wasused, with substance which has silazane connection with exposure if themixture of material which photooxidation is done and dry etching resistance metal-containing oneswhich improve you can use not to be restricted by this working example.

[0046] (Working Example 5) Next you explain concerning manufacturing method of equipment of MOS semiconductor which uses this invention making use of Figure 2.

# [0047] (1) LOCOS formation

LOCOS mask resist pattern 203 was formed thermal oxidation 2 02 after doing silicon group body 201, making use of method which is shown in Working Example 2 (Figure 2a). Next doing field oxidation with this as mask, it formed LOCOS 204, after that resist pattern film of active region, silicon oxide film was removed (Figure 2b).

#### [0043] (2) Gate formation

Next after doing gate oxidation 205 with dry oxidation, amorphous silicon film 206 which phosphorusof film thickness 0.2 m doped is done was formed on silicon oxide film with CVD, the gate processing use resist pattern 207 was formed making use of method which on this substrate isshown in Working Example 1 (Figure 2 c). ECR microwave plasma etching was four and with above-mentioned pattern as mask with chloring

【 D D 4 9 】エッチングガスとして塩素ガスを用いたが、ホリンジニンのエッチングガスとして用いられるガスなら、本実施例にとらわれず使用できる。例えば臭酸 - +酸素)等の臭素系ガス、尺はフ;素系ガスを用いてもよい

【0050】また、本実施例と同様にして、アモルファスシ リコンゲート、メタルゲート等の加工を行うことができる。

### 【0051】 3) コンタクトホール形成

上記ゲート加工用レジストパターンを除去せずに通常のLD D計成プロセスに従いソースドレイン208の形成を行った 後、シリコン酸化膜による絶縁膜を形成し平坦化210した その基体上に0.7 μ m膜厚のノボラック樹脂膜211を回 転逢布により形成してハードベイクした。その後実施例3に 示した方法を用いてコンタクトホール用レジストパターン2 10形成をした「図2c~。次にこれをマスクとした酵素リ アクティブイオンエッチングにより下地ノボラック樹脂にパターンを転写した。更にこれをマスクとしてデトラクロロカ ーホン(土酸素)をエッチングガスに用いてシリコン酸化膜 のトライエッチングを行いコンタクトホール213を形成した。図2+)。その後アッシングにより上記樹脂を取り除い た。

# 【0052】 4) 配線形成

配線すべき層にスパッタ法により腹厚 0 5  $\mu$  mのアルミニウム股 2 1 4 を形成した後、実施例 4 に示した方法を用いて配線用レジストパネーン 2 1 5 形成した「図 2 g )。次にこれをマスクとしてテトラグロロカーボン(十塩素)をエッチングガスに用いたドライエッチングを行い配線 2 1 6 を形成した「図 2 h 。。

【0053】エッチングガスは上記ガスに限らず適当に変更できる。例えばトリクロロホウ素+塩素(モテトラクロロカーフン:等のエッチングガスを用いることもできる。

【①05 4】上記と同様にして、タングステン、チタンナイトライト、鋼等の配線パターン形成を行うことができるが、エッテンプ方法についてはそれぞれ最適化が必要である。

【0.0.5.5】なお、ここには示さないが、本発明によるパターン形成方法はMOS半導体装置の他の構成要素。例えばDRAMや強誘電体メモリーにおけるキャパシターの加工等に用いる事ができる。本発明によるレジストパターンは極めてビディエッチング耐性に優れるため、これをマスクとして白

[0049] If gas which is used chlorine gas was used as etching gas but, as theetching gas of polysilicon, you can use not to be restricted by this working example. Making use of for example hydrobronic acid (+ oxygen) or other bromine type gas, or fluorine type gas it is good.

[0050] In addition, it is possible to do amorphous silicon gate and inetal gate or other processing, tosimilar to this working example.

# [0051] (3) Contact hole formation

Without removing above-mentioned gate processing use resist pattern after forming sauce drain 208 inaccordance with conventional LDD forming process, it formed insulating film due to silicon oxide film andthe planarization 210 did. Forming novolak resin film 211 of 0.7 m film thickness on substrate with spin coating , hard bakeit did. contact hole was formed resist pattern 212 after that making use of themethod which is shown in Working Example 3, (Figure 2 e). pattern was copied to substrate novolak resin with oxygen reactive ion etching which designates this mask next. Furthermore using tetrachloro carbon (+ oxygen) for etching gas with this as mask, itdid dry etching of silicon oxide film and formed contact hole 213 (Figure 2 f). Above-mentioned resin was removed—after that due to theashing.

# [0052] (4) Metallization

Resist pattern 215 for metallization it formed in layer which metallization itshould do after forming aluminum film 214 of film thickness 0.5 m with sputtering method, makinguse of method which is shown in Working Example 4 (Figure 2 g). Next dry etching which uses tetrachloro carbon (+ chlorine) for etching gas with this as themask was done and metallization 216 was formed (Figure 2 h).

[0053] It can modify etching gas suitably not just above-mentioned gas. It is possible also to use for example trichloro boron + chlorine (+ tetrachloro carbon) or other etching gas.

[0054] To similar to description above, it is possible to do tung sten, the titanium nitride and copper or other metallization pattern formation, but respective optimization is necessary.concerning etching method.

[0055] Furthermore, it does not show here. As for pattern for mation method due to this invention other constituent of MOS semiconductor device, it is possible to use for for example DPAM and processing etc of capacitor in the ferroelectric memory resist pattern due to this invention because it is

【0056】以上の工程を用いてMOS集積回路を製作し、その動作を確認した。本実施例により従来と比べて製造工程の工程数を削減できた。

【0057】以上、MOSLSIの基本ハターンに本発明を適用した例について述べたが、本実施例にとらわれずLSIの他の工程や、さらに他の種類や材質の半導体装置、例えばバイボーラLSIやすフティカルエレクトロニックIC、レーザー、ガリウム砒素系半導体等に適用することもできる。その場合。被加工材。感光材の種類、露光方法、現像方法、エッチング方法やガス等を、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて自由に変えることができるが、レジスト膜厚、塗布条件、エッチングガス等の条件は変更、最適化する事が望ましい

#### [0053]

【発明の効果】以上本発明によれば、被加工材を主表面に有する基体上に形成したシラザン結合を含むシジスト膜に、選択的に光を照射して露光部を直接光酸化し、これを現像して露光部又は未露光部を選択的に除去してレジストバターンを形成することにより、高い解像性能と、大きなドライエッチ耐性、優れた寸法制御性を有するバターン形成が可能である。さらに、上記パターンをマスクとしてデバイス材料をエッチングすることにより工程数の少ない低コストの半導体製造装置製造が可能になる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理を示す模式図である

【図2】本発明を用いた実施例を示す模式図でする

【図3】本発明の工程と従来技術の工程の対比を示す模式図である。

# 【符号の説明】

301…下地被加工材料、302 酸化シリコン膜、303 …有機レジストバターン 101 露光光、102 ポリヒ as mask, theetching doing is possible.

[0056] MOS integrated circuit was produced making use of step above operationwas verified, number of steps of production step could be reduced with this working example in comparison with until recently.

[0057] You expressed above, concerning example which applies this invention to the basic pattern of MOS LSI other step of LSI and, furthermore other types and semiconductor device of material, it is possible also, but not to be restricted by this working example to apply to for example bipolar LSI and the optical electronic IC, laser and gallium arsenide semiconductor etc. In that case, it is possible to change freely, types of material being fabricated and photosensitive material, exposure method, developing method, etching method and gas etc, if it does not deviate, in gist of this invention, but resist film thickness, the application condition and etching gas or other condition modification and optimization doing are desirable.

#### [0058]

[Effects of the Invention] According to or more this invention, irradiating selectively light to resist filmwhich includes silazane connection which was formed on group bodywhich possesses material being fabricated in main surface, photooxidation doing exposed partdirectly, developing this and selectively removing exposed part or theunexposed part high resolution and big dry etching resistance, pattern formation which possesses the dimensional control which is superior is possible by forming resist pattern. Furthermore, with above-mentioned pattern as mask semiconductor manufacture equipment manufacture of the low cost where number of steps is little by etching doing device material becomes possible.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a schematic diagram which shows principle of this invention.

[Figure 2] It is a schematic diagram which shows Working Example which uses this invention.

[Figure 3] It is a step of this invention and a schematic diagram which shows contrast of thestep of Prior Art.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

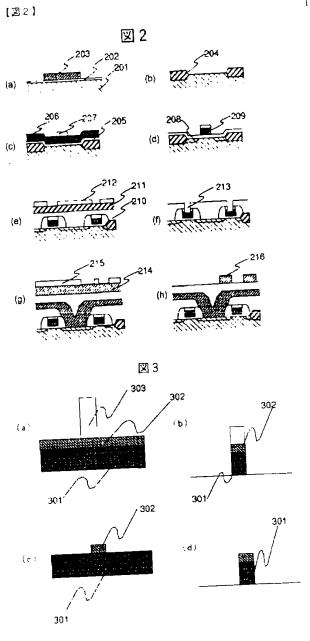
301... substrate workpiece , 302... silicon oxide film , 303... organic resist pattern , 101 - exposure light , 102 , poly

ナイトライド膜、203…LOCOSレジストハターン、204 - OCOS、205…ゲート酸化膜、206 ゲートボリシリコン、207…ゲートレジストハターン、208…ソース・ドレイン、209・ゲート、210 層間絶縁膜、211・ノボラック樹脂膜、212…コンタクトホールレジストハターン、213…コンタクトホール、214…配線材料膜、215…配線レジストバターン、216・配線。

202... silicon intride membrane. 203... LOCOS resist pattern 204... LOCOS. 205... gate oxide film., 206... gate polysilicon., 207... gate resist pattern., 208... source \* drain., 209... gate., 210... interlayer insulating film., 211... novolak resin film., 212... contact hole resist pattern., 213... contact hole., 214... inetallization material film., 215... metallization resist pattern. and 216... metallization.

[図1]

[Figure 1]



[Eigure 3]